

カロリメーターによる反応熱を利用した乳化重合の反応速度解析

第2 技術室化学計測班

藤 田 和 美

1. はじめに

乳化重合での重合率測定には沈澱剤を用いてポリマーを析出させ重量から求める重量法やモノマーからポリマーに変わるときの体積変化を利用する体積変化測定法(ディラトメトリー)、又は試料中の残存モノマー量をガスクロマトで測定するガスクロマトグラフィーのいずれかの方法で求めてきた。反応速度は測定で得られた重合率対反応時間曲線の接線の勾配から求めていた。

しかしながら近年、発熱速度を直接測定できるカロリメーターを用いて反応速度を求める方法が試みられている。この方法は煩雑な重合率測定が回避でき、直接かつ連続的に求める事ができる利点がある。新しい原理に基づいて開発したカロリメーターをスチレンの乳化重合の反応速度解析に適用した場合について検討を試みたのでその結果について報告する。

2-1 装置の原理

この装置は反応器内の温度を発熱量に合わせて冷却水の水位を変えて冷却面積を変化させ、発熱速度と冷却速度をバランスさせて温度制御を行う反応器である。図1に装置の略図を示す。発熱源は反応器内部に蛇管に巻いたパイプヒーターにより一定の熱量を与え続け、設定温度に保つための冷却には反応器のジャケット部分に流れる冷却水により温度制御を行い、その時点の入口、出口温度の温度差と流量の積で発熱量が求められる装置をカロリメーターとして用いた。

2-2 発熱速度の計算式

冷却速度(発熱速度)は、測定した冷却水入口・出口温度と入口流量を用いて、以下のように計算される。

$$dQ/dt = (T_2(t) - T_1(t)) \times F_1(t) \times C$$

冷却水入口温度: $T_1(t)$ [°C]、冷却水入口流量: $F_1(t)$ [g/min]

冷却水出口温度: $T_2(t)$ [°C]、冷却水比熱: C [Kcal/kg · K]

冷却速度: dQ/dt [cal/min]である。ここで、ジャケット内が完全混合となっているとして、ジャケット内の冷却水の温度を冷却水出口温度として用いた。

2-3 本装置のカロリメーターとしての精度

発熱速度と設定温度に対するカロリメーターの精度は100 W、300 Wの表面積の大きい蛇管に巻いたパイプヒーターを発熱源とした場合について以下の方法で検討した。

リレー式で通電時間により電圧を分割して発熱量を制御できる機器を用いて設定温度50℃での発熱速度を経過時間に対して調べた。

冷却水の入口温度を20℃付近に設定し、冷却水量を370 g/minとし反応器内に700 gの純水をいれ、パイプヒーターの出力が150 Wになるよう設定した。反応器内温度を、15℃から49℃まで上昇させた後、温度制御システムを開始させ、60 Wに設定値を変更し1時間そのままの状態で放置した。

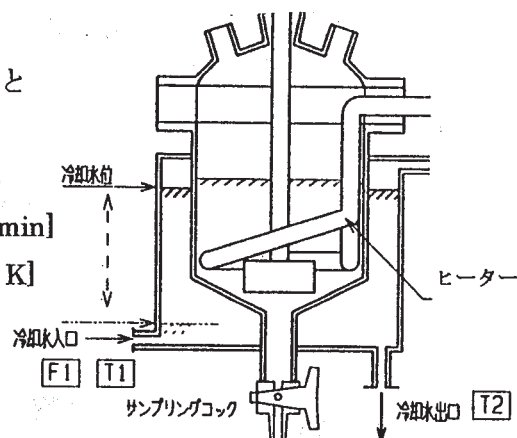


図.1 装置の略図

反応熱を想定しての実験では別の300Wの投げ込みヒーターを用い定電圧装置で正確に電圧Vを一定にして発熱量Pを与えた。使用した投げ込みヒーターの50℃での抵抗値 Ω は32.1 オームであったので24.07 ボルトの場合では以下の式で18.05W になり、発熱速度は259cal/min となる。

$$P=V \times V / \Omega$$

このヒーターを用い繰り返し発熱量を変えた場合の、50℃になるまでの時間、及び経過時間変化における装置の発熱速度を調べた。

2-4 結 果

実験は別の投げ込みヒーターを最初の1時間は使用せず、1時間後にヒーターに通電し、その後30分間は切り、再び55分間通電し、1時間このヒーターを切り、再度20分間通電し、その後このヒーターを切るという操作を繰り返し、5時間にわたって行った。

図2での総発熱速度は設定開始5分程度までは急激に増加した後、緩やかに定常値に近づいている。その後は発熱量が変化しても2分程度で定常値に移行しているのが観察された。このことから実験を開始するまでの装置の安定期間として30分程度必要であることがわかった。

図3では設定温度50℃に保持するために必要な熱量を考慮し、計算した発熱量から発熱速度を求めると、ヒーターが切れている場合は0近傍で、通電している時は260 cal/min で変動している。尚、実線は計算で求めた理論発熱速度である。

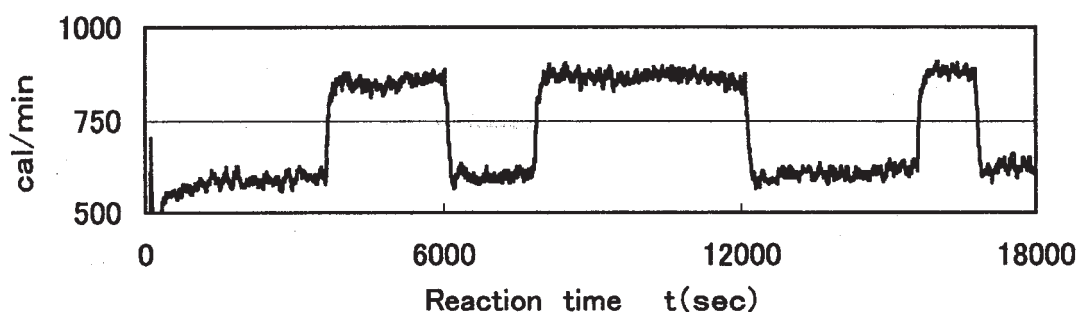


図2. 経過時間と総発熱速度の関係

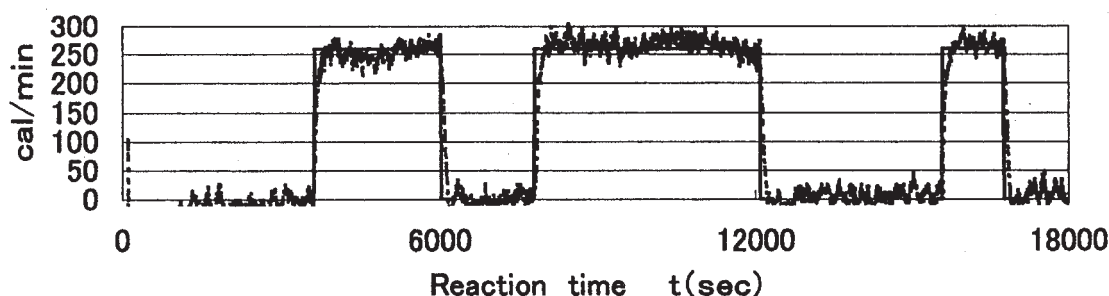


図. 3. 経過時間と発熱速度の関係

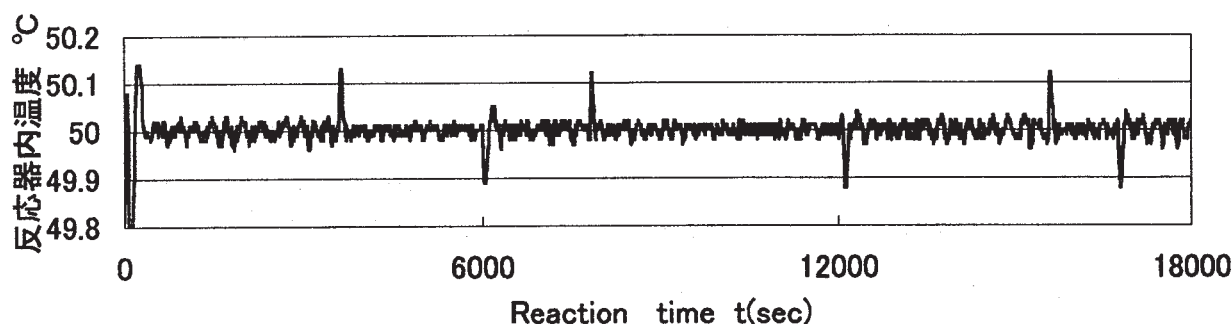


図. 4. 経過時間と反応器内温度の関係

図4から設定温度に達するまでの時間は開始直後でも5分程度であるが、途中での発熱速度の変化に対しても、それに対応し温度も変化した。1分程度で $50 \pm 0.02^\circ\text{C}$ という他には見ることができない温度制御で遂行しているのが確認された。

カロリーメーターの発熱源にパイプヒーターを用い、発熱速度が 259 cal/min では定常発熱領域において $\pm 20 \text{ cal/min}$ 程度の誤差がある。発熱量の急激な変化に対しては発熱速度が一定値に達するまでに若干の遅れがみられるものの1分経過で一定値の70%近くまで到達しているのが観察された。パイプヒーターを用いて得られたこれらの知見はスチレンの乳化重合の反応速度解析に適用した。

3. 乳化重合への適用とその結果

3-1 スチレンの乳化重合の発熱速度

この装置をスチレンの乳化重合の反応速度解析に利用するため、実際の実験で発生する発熱量を計算してみた。スチレンの反応熱は1mol当たり 16.7 Kcal であることが知られている。

分子量は 104.1 g/mol で、スチレンの乳化重合の処方では水 480 g 、モノマー 240 g で開始剤濃度 1.25 g/l-water 、乳化剤濃度を 25.0 g/l-water から 3.13 g/l-water と変化させた場合について検討した。発熱量は重合率対反応時間曲線の傾きから求めることができる。モノマーが 240 g の総反応熱は以下のように計算される。

$$240 \times 16.7 / 104.1 = 38.5 \text{ Kcal} \text{ である。}$$

スチレンの 50°C における乳化重合では、仕込みモノマー濃度が 0.5 g/cc-water 、開始剤として過硫酸カリウムを 1.25 g/l-water で乳化剤濃度が 25 g/l-water では、約90分で重合が完了すると一秒間当たりの発熱量は

$$38.5 \times 1000 / 90 / 60 = 7.13 \text{ cal/sec} \text{ であり、} 29.8 \text{ W} \text{ に相当する。}$$

乳化剤濃度が 6.25 g/l-water では 12.8 W に相当する。

同様に 3.13 g/l-water では 8.7 W となる。

以上のことからスチレンの乳化重合の反応速度解析を行うには 10 W 程度の反応熱を正確に測定できることが望ましい。

スチレンの乳化重合の実験は発熱速度が最大を示すと思われるモノマー濃度 0.5 g/cc-water 乳化剤濃度 25 g/l-water 、開始剤濃度 1.25 g/l-water の条件で行った。発熱速度の時間変化及びこのデーターの積算から求めた総発熱量から重合率を計算し、反応時間に対してプロットしたのが図5である。参考までに重量法で求めた重合率を■印で合わせて示した。図5の発熱速度と総発熱量から求めた重合率の関係を図6に示した。発熱速度は反応時間の初期に急激に増加し、続いて

若干の変動はあるが一定期間があり、45 分程度から緩やかに減少する傾向が見られた。スチレンの乳化重合においては重合速度が式(1)で、発熱速度は式(2)で表されることを考慮すると重合初期の急激な発熱速度の増加はポリマー粒子濃度(N_p)の急激な増加に対応し、それに続く発熱速度が余り変化しない領域では粒子内モノマー濃度($[M]_p$)が一定でポリマー粒子内の平均ラジカル数(\bar{n})もほぼ 0.5 で一定していることを意味していると思われる。それに続いて重合率 40%付近からの発熱速度の緩やかな減少は粒子内のモノマー濃度の減少に伴うものと考えられる。

k_p : 成長反応速度定数

$-\Delta H_r$: モルあたりの反応熱

$$r_p = k_p [M]_p \bar{n} N_p \cdots (1)$$

$$dQ/dt = r_p (-\Delta H_r) \cdots (2)$$

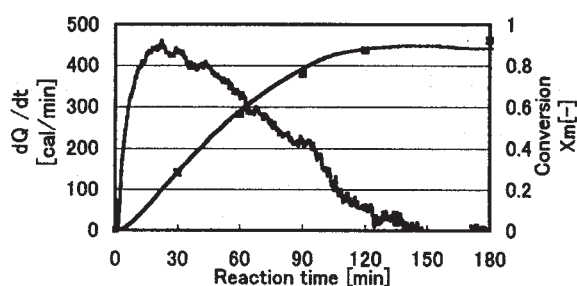


Fig.5. Heat of polymerization and conversion versus reaction time

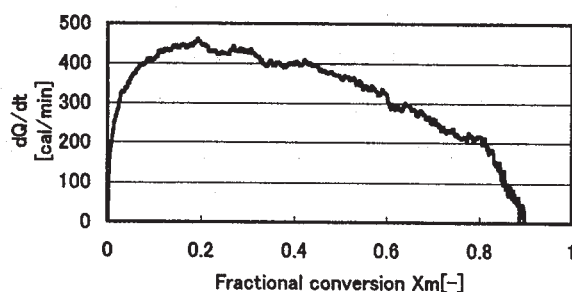


Fig.6. Heat of reaction curve versus fractional calorimetric conversion

3-2 結 論

発熱速度があまり変化しない重合率 10%から 40%付近までの変動は約 10%前後の範囲内にあることから、この期間での平均ラジカル数の変動は 10%以内であると結論できる。また、重合率を重量法で求めて得られた値とあまり異ならないことが分かった。しかしながら、より詳細な粒子発生機構までの議論をするにはカロリメーターの精度を更に上げる必要がある。

4. 今後の課題

発熱速度が一定値を示すまでに 2 分程度の遅れが生じているがこれらについては以下のことを考慮し、カロリメーターとして発熱速度が 10 W 以下でのスチレンの乳化重合反応の反応速度解析に適応できるようにソフト面をも含めて改良を加える事が重要と思われる。

発熱速度は冷却水量と出口、入口温度の差の積で求められる。冷却水量が少ない場合はジャケット内での冷却水に温度分布が生じ、出口温度が変動させる原因となるので冷却水が完全混合になるように流量を設定する。また、入口温度を一定にして定常状態における温度の変動を少なくできるかどうか検討する必要がある。

反応容器の顕熱は容器内の温度変化に対して発熱量と冷却量のバランスするまでに必要とされる時間と関係すると思われるので全体を保温することにより、より精度のあるカロリメーターにできるのかどうか検討する余地があると思われる。

発熱量を変化させた場合には反応器内の温度が若干上昇したり、又は設定温度に比べて減少したりしているがこれらの顕熱の評価についても今後検討を加える必要があると思われる。

謝 辞 この研修に深いご理解を頂きました福井大学工学部材料開発工学科 埜村 守 教授に感謝申し上げます。